

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

## (10) DE 40 17 525 A 1

(21) Aktenzeichen: P 40 17 525.1  
(22) Anmeldetag: 31. 5. 90  
(23) Offenlegungstag: 5. 12. 91

(51) Int. Cl. 5:  
**C 08 G 18/65**

C 08 G 18/42  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/32  
C 08 G 18/34  
C 08 G 18/38  
C 08 G 18/72  
C 09 D 175/04  
C 08 L 75/04  
C 14 C 11/00  
// C08G 18/73,18/75,  
18/76,18/10

**DE 40 17 525 A 1**

(71) Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Renz, Hans, Dr., 6701 Meckenheim, DE; Weyland,  
Peter, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Haeberle, Karl, Dr.,  
6730 Neustadt, DE

(54) Wäßrige Polyurethanzubereitungen

(57) Wäßrige Zubereitungen, die 10 bis 80 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A enthalten, das aus  
a) wenigstens einem keine lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Diisocyanat,  
b) wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Diisocyanat,  
c) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 400 bis 6000,  
d) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 62 bis 399,  
e) wenigstens einer wenigstens eine ionogene Gruppe aufweisenden Verbindung, die darüber hinaus wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe oder wenigstens eine

holen  
aufgebaut ist.  
Diese wäßrigen Polyurethanzubereitungen eignen sich als Bindemittel für Beschichtungen mit reduziertem Glanz.

**DE 40 17 525 A 1**

-N-H-Gruppe  
aufweist,  
f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei

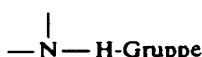
-N-H-Gruppen  
aufweisenden Polyaminen,  
g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe und wenigstens eine

-N-H-Gruppe  
aufweisenden Verbindung und  
h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralko-

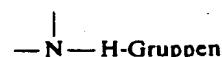
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aus

- 5 a) wenigstens einem kein lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Diisocyanat oder einem eine arithmetisch mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus keine lateralen Alkylgruppen enthaltenden organischen Isocyanaten [Monomere I],
- 10 b) wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Diisocyanat oder einem eine arithmetisch mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus wenigstens einer laterale Alkylgruppe enthaltenden organischen Isocyanaten [Monomere II],
- 15 c) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus Alkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Monomere III],
- d) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus Alkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 [Monomere IV],
- e) wenigstens einer wenigstens eine ionogene Gruppe aufweisenden Verbindung, die darüberhinaus wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe oder wenigstens eine



25 oder ein Gemisch dieser Gruppen aufweist [Monomere V],  
f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei



30 aufweisenden Polyaminen [Monomere VI],  
g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe und wenigstens eine



35 mit der Maßgabe aufgebaut ist, daß die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VIII so bemessen sind, daß die

45 für die eingebauten

- 50 Monomere III/Monomere I + II 0,1 bis 0,4,
- Monomere IV/Monomere I + II 0,5 bis 0,8,
- Monomere V/Monomere I + II 0,05 bis 0,5,
- Monomere VI/Monomere I + II 0 bis 0,4,
- 55 Monomere VII/Monomere I + II 0 bis 0,4,
- Monomere VIII/Monomere I + II 0 bis 0,2 und

60 für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomere I + II 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 90 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Gramm Polyurethan A in der wäßrigen Zubereitung 0,05 bis 2 mMol der ionogenen Gruppen der eingebauten Monomeren V ionisiert vorliegen.

65 Außerdem betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen sowie die Verwendung dieser Zubereitungen als Bindemittel für Massen zum Beschichten. Bindemittel auf der Basis wäßriger Polyurethanzubereitungen sind allgemein bekannt und z. B. in der US-42 03 883 beschrieben. Nachteilig an diesen bekannten Bindemitteln auf Basis wäßriger Polyurethanzubereitungen ist in den Fällen, wo aus technischen oder ästhetischen Gründen matte Oberflächen erwünscht sind, daß ihre Verfilmungen ohne Verwendung zusätzlicher Hilfsmittel, z. B. wasserunlöslicher feinteiliger Feststoffe, glänzende Oberfläche aufweisen. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Bereitstellung wäßriger Polyurethanzubereitungen als Aufgabe zugrunde, deren Verfil-

mungen ohne zusätzliche Hilfsmittel Oberflächen mit reduziertem Glanz aufweisen. Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Polyurethanzubereitungen gefunden.

Als Monomere I, deren organisches Grundgerüst keine laterale Alkylgruppe aufweist, werden Isocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat sowie davon abgeleitete Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, Urethan- oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate sowie Monoisocyanate wie Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder n-Dodecylisocyanat verstanden. Bevorzugt sind Diisocyanate, von denen die aliphatischen Diisocyanate wie Hexamethylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan bevorzugt sind.

Als Monomere II, deren organisches Grundgerüst wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweist, werden Isocyanate wie Trimethylhexandiisocyanate, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylylendiisocyanate, Isopropenyldimethyltoluylendiisocyanat sowie davon abgeleitete Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, Urethan- oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate verstanden. Bevorzugt sind Diisocyanate, unter denen die aliphatischen Diisocyanate, insbesondere das 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und die Trimethylhexandiisocyanate, besonders bevorzugt werden. Vorzugsweise enthalten die lateralen Alkylgruppen der Monomeren II 1 bis 3 C-Atome.

Werden bei den Monomeren I oder II Monoisocyanate mitverwendet, wird deren Anteil vorzugsweise so bemessen, daß sie zur Gesamtmenge der Isocyanatgruppen innerhalb der Monomeren I bzw. II jeweils höchstens 10 Mol-% an Isocyanatgruppen beitragen. In vorteilhafter Weise weisen sowohl die Monomeren I als auch die Monomeren II eine mittlere NC-Funktionalität von 2 auf. Besonders vorteilhaft sind Monomerengemischungen I, II, die ausschließlich aus Diisocyanaten zusammengesetzt sind. Ferner enthält die Gesamtmenge aus Monomeren I und II vorzugsweise 70 bis 90 Mol-% an Monomeren I.

Geeignete Monomere III sind insbesondere Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wobei Diole bevorzugt sind. Als Polyesterpolyole kommen vor allem die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Carbonsäuren in Betracht, wobei die alkoholische Komponente im Überschuß eingesetzt wird. Die mehrbasischen Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder ethylenisch ungesättigter Natur sein sowie gegebenenfalls Halogenatome als Substituenten tragen. Anstelle der mehrbasischen Carbonsäuren können auch deren Anhydride verestert werden. Als Beispiele für geeignete mehrbasische Ausgangscarbonsäuren seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure. Als im Überschuß einzusetzende mehrwertige Alkohole seien genannt:

Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,2), Butandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Butendiol-(1,4), Butindiol-(1,4), Pentandiol-(1,5) und seine Stellungsisomeren, Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylethan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol, Dipropylenglycol, Polypropylenglycol, Dibutylenglycol oder Polybutylenglycol. Bevorzugt sind Polyesterpolyole aus Diolen und Dicarbonsäuren.

Ferner eignen sich als Polyesterpolyole die Anlagerungsprodukte von Lactonen bzw. Lactongemischen an als Startermoleküle eingesetzte zweiwertige Alkohole. Beispiele für bevorzugte Lactone sind  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton.

Geeignete Startermoleküle sind insbesondere die bereits als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole.

Auch niedermolekulare Polyester- oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Anlagerungsprodukte eingesetzt werden. Selbstverständlich eignen sich auch Polyester aus Hydroxycarbonsäuren als Monomere III. Ferner sind auch Polycarbonate, wie sie z. B. aus Phosgen oder Diphenylcarbonat und den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkoholen im Überschuß erhältlich sind, als Polyester geeignete Monomere III. Als als Polyetherpolyole geeignete Monomere III kommen vorzugsweise Polyetherdiole in Betracht, wie sie z. B. durch Bortrifluorid katalysierte Verknüpfung von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst oder untereinander, oder durch Anlagerung dieser Verbindungen, einzeln oder im Gemisch, an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, mehrwertigen Alkoholen oder Aminen wie Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), 1,2- oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan oder Anilin erhältlich sind, in Betracht. Weiterhin sind Polyether-1,3-Diole, z. B. das an einer OH-Gruppe alkoxylierter Trimethylolpropan, dessen Alkylenoxidketten mit einem 1 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkylrest abgeschlossen ist, vorzugsweise eingesetzte Monomere III.

Als Monomere IV kommen unter anderen die als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole III genannten niedermolekularen Polyole sowie mehrwertige Alkohole wie Pentaerythrit oder Sorbit in Betracht. Vorzugsweise werden lineare 1,ω-Dihydroxyalkane, besonders bevorzugt Butandiol-(1,4) und Hexandiol-(1,6), in das wenigstens eine Polyurethan A eingebaut. Besonders bevorzugt bestehen sowohl die Monomeren III als auch die Monomeren IV ausschließlich aus zweiwertigen Alkoholen. In vorteilhafter Weise werden die Mengen der in das wenigstens eine Polyurethan A eingebauten Monomeren III und IV so bemessen, daß das molare Verhältnis ihrer alkoholischen OH-Gruppen (IV : III) 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 6 beträgt.

Als ionogene Gruppen der Monomeren V werden solche Gruppen betrachtet, die aus sich oder nach geeigneter Abwandlung, z. B. durch Neutralisation oder Quaternarisierung, in wäßrigem Medium teilweise oder vollständig ionisiert vorliegen, wobei jedoch

— N — H

5 und alkoholische -OH Gruppen ausgenommen sind. Diese Abwandlung kann in der Regel vor, während und/ oder nach der Herstellung des Polyurethans A erfolgen.

Beispiele für ionogene Gruppen sind Säurefunktionen wie Carboxyl-, Sulfonsäure-, oder Phosphonsäuregruppen, die zusätzlich durch Neutralisation mit Basen abgewandelt werden können, oder tertiäre Amine, die quaternisiert oder durch Säurezugabe in Ammoniumionen überführt werden können. Zur Abwandlung ionogener Gruppen durch Neutralisation eignen sich anorganische oder organische Basen wie Alkalimetallhydroxide, 10 Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammoniak oder primäre, sekundäre sowie bevorzugt tertäre Amine, z. B. Triethylamin, Dimethylaminoethanol oder Dimethylaminopropanol, sowie anorganische 15 oder organische Säuren wie Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure. Als Quaternisierungsmittel eignen sich Methyljodid, Methylchlorid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester oder Bromacetamid.

Geeignete Monomere V sind z. B. tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von einer primären oder zwei sekundären Aminogruppen aufweisenden Aminen wie Methylamin, Anilin oder N,N'-Dimethylhydrazin zugänglich sind. Zweckmäßigerweise weisen diese Polyester ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 6000 auf.

Besonders bevorzugte Monomere V sind N-Alkyldialkanolamine wie N-Methyldiethanolamin oder N-Ethyl-diethanolamin, Diaminosulfonate wie das Natriummetallsalz der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure, Dihydroxyphosphonate wie das Natriummetallsalz des 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäureethylesters oder das Natriummetallsalz der entsprechenden nichtveresterten Phosphonsäure, Dihydroxysulfonate, Dihydroxycarbonylsäuren wie Dimethylolpropionsäure, Diaminocarbonsäuren bzw. carboxylate wie Lysin oder das Natriummetallsalze der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie Diamine, die zusätzlich wenigstens ein tertiäres Stickstoffatom aufweisen, wie N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen Polyurethane A, in denen in der wäßrigen Zubereitung pro Gramm Polyurethan A 0,07 bis 1 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7 mMol der ionogenen Gruppen der eingebauten Monomeren V ionisiert vorliegen.

Die Monomeren VI weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 32 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 300, auf. Es handelt sich ausschließlich um Polyamine, die keine tertiären Aminogruppen aufweisen. Beispiele für geeignete Monomere VI sind Diamine wie 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Triamine wie Diethylentriamin oder Tetramine wie N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutan. Als Monomere VI kommen aber auch Ketamine wie sie in der DE-B 27 25 589 beschrieben sind, Ketazine, wie diejenigen der DE-B 28 11 148 und der US-A 42 69 748, Aminsalze wie diejenigen in der US-A 42 92 226 oder Oxazolidine wie sie in der DE-B 27 32 131 und der US-A 41 92 937 beschrieben werden, in Betracht. Hierbei handelt es sich um maskierte Polyamine, aus denen in Gegenwart von Wasser intermediär die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Als Monomere VII kommen insbesondere Aminoalkohole wie Ethanolamin, Isopropanolamin, Methylethanolamin sowie Aminoethoxyethanol in Betracht. Die Monomeren VIII weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 1000 bis 5000, auf. Sie sind üblicherweise durch Alkoxylierung von niedermolekularen einwertigen Startermolekülen wie Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxylierungsmittel vorzugsweise Etylenoxid oder Gemische von Etylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, eingesetzt werden. Im Falle einer Alkoxylierung mit Alkylenoxidgemischen enthalten diese mit Vorteil wenigstens 40, mit besonderem Vorteil wenigstens 65 Mol-% Etylenoxid. Der Gewichtsanteil der Monomeren VIII, bezogen auf die Gesamtmenge der eingebauten Monomeren, soll zweckmäßigerverweise 10 Gew.-% nicht übersteigen.

Weitere Beispiele von für den Aufbau der Polyurethane A geeigneten Monomeren I bis VIII sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Bd. I, 1962, S. 32 bis 42, S. 44 bis 54 und Bd. II, 1964, S. 5 bis 6 und S. 198 bis 199 beschrieben. Vorzugsweise enthalten die Polyurethane A nur solche Monomeren I bis VIII eingebaut, die zwei Isocyanatgruppen oder zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen. Mit Vorteil werden die Monomeren I bis VIII in solchen Mengen in das wenigstens eine Polyurethan A eingebaut, daß der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen eine etwa äquivalente Gesamtzahl an mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Hydroxyl- und Aminogruppen gegenübersteht. Vorzugsweise beträgt das Äquivalentverhältnis 0,9 bis 1,1 und besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polyurethanzubereitungen erfolgt für den Fall, daß die Monomeren V keine

60

— N — H-Gruppe

aufweisen zweckmäßigerverweise so, daß man die Monomeren I bis V sowie gegebenenfalls die Monomeren VII und VIII in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels wie Aceton, Tetrahydrofuran, Butanon oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen von 20 bis 160, bevorzugt 50 bis 100°C umsetzt, wobei die Reaktionsdauer üblicherweise 2 bis 10 h beträgt. Durch die Mitverwendung von in an sich bekannter Weise katalytisch wirksamen Substanzen wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazobi-

cyclo-(2,2,2)-octan, normalerweise in Mengen von 10 bis 100 ppm, bezogen auf die lösungsmittelfreie Reaktionsmischung, kann die Umsetzung beschleunigt werden. Anschließend wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt, ionogene Gruppen der Monomeren V durch Neutralisation oder Quaternierung gegebenenfalls ionisiert, Wasser zugegeben und gegebenenfalls die Monomeren VI eingerührt. Danach werden üblicherweise die gegebenenfalls mitverwendeten organischen Lösungsmittel abdestilliert, weshalb solche Lösungsmittel bevorzugt sind, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Wasser liegt. Werden Monomere VI in das Polyurethan A miteingebaut, so erfolgt ihre Zugabe zu der das aus den übrigen Monomeren aufgebauten Polyurethan enthaltenden wäßrigen Reaktionsmischung, vorzugsweise durch Einröhren bei Temperaturen von 20 bis 50°C. Die zugegebene Wassermenge wird üblicherweise so bemessen, daß die erfundungsgemäßen wäßrigen Polyurethanzubereitungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% aufweisen. Die in den Zubereitungen enthaltenen Polyurethane weisen, abgesehen von in DMF unlöslichen Vertretern, in N,N-Dimethylformamid (DMF) in der Regel einen K-Wert von 20 bis 80 auf. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bei 215°C bestimmt wird. Er enthält die Fließgeschwindigkeit einer 1 gew.-%igen Lösung des Polyurethans in DMF, relativ zur Fließgeschwindigkeit von reinem DMF und charakterisiert das mittlere Molekulargewicht des Polyurethans. Für den Fall, daß die Monomeren V

5

10

15

20

25

30

35

40

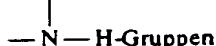
45

50

55

60

65



aufweisen, erfolgt ihre Zugabe vorzugsweise erst im Anschluß an die Umsetzung der Monomeren I bis IV sowie gegebenenfalls VII und VIII, vorzugsweise durch Einröhren bei 20 bis 50°C.

Die erfundungsgemäßen wäßrigen Polyurethanzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise als Bindemittel für Massen zum Beschichten, wenn aus technischen oder ästhetischen Gründen Beschichtungen mit reduziertem Oberflächenglanz erwünscht sind. Geeignete Substrate sind Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe. Bemerkenswerterweise weisen die bei Verwendung der erfundungsgemäßen wäßrigen Polyurethanzubereitungen als Bindemittel erhältlichen Beschichtungen neben reduziertem Glanz eine erhöhte Abriebfestigkeit, Wasserbeständigkeit und Elastizität auf. Mit besonderem Vorteil eignen sich die erfundungsgemäßen wäßrigen Polyurethanzubereitungen daher als Bindemittel für Abschlußbeschichtungen auf Leder, die mit handelsüblichen Grundiermitteln vorbehandelt sein können. Die erfundungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen können dabei für sich oder im Gemisch mit anderen Bindemitteln sowie üblichen Hilfsmitteln eingesetzt werden. Sie können durch Spritzen, Gießen oder Rakeln aufgetragen werden. Zweckmäßigerweise werden die erfundungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 20 Gew.-% aufgetragen.

### Beispiele

#### Herstellung von erfundungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen

Z1: Eine Mischung aus 394 kg eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglycol und Hexandiol-(1,6) (Hydroxylzahl gemäß DIN 53 240 – 56), 90 kg Butandiol-(1,4), 0,1 kg Dibutylzinnldilaurat, 72,5 kg 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und 258,2 kg 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan wurde während 3 h bei 70°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 1000 kg Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Anschließend wurden bei 50°C 48 kg einer 40 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und 1250 kg Wasser eingerührt. Nach destillativer Entfernung des Acetons wurde eine ca. 40 gew.-%ige wäßrige Polyurethanzubereitung erhalten.

40

Z2: Eine Mischung aus 394 kg eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglycol und Hexandiol (Hydroxylzahl gemäß DIN 53 240 – 56), 90 kg Butandiol-(1,4), 0,1 kg Dibutylzinnldilaurat, 55,6 kg 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und 290,6 kg 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan wurde während 3 h bei 70°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 1000 kg Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Anschließend wurden bei 50°C 66 kg einer 40 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und 1280 kg Wasser eingerührt. Nach destillativer Entfernung des Acetons wurde eine ca. 40 gew.-%ige wäßrige Polyurethanzubereitung erhalten.

45

50

### Beispiel 2

Anwendung der erfundungsgemäßen wäßrigen Zubereitungen Z1 und Z2 als Bindemittel für Beschichtungen.

- a) Auf eine Glasscheibe der Fläche 95 cm<sup>2</sup> wurden 0,65 g Z2 (gerechnet als Trockenmasse) aufgetragen und getrocknet. Es wurden ein matter Film erhalten.
- b) Rindboxleder wurde mit einer handelsüblichen Grundierung bestehend aus 592 g Wasser, 100 g Lepton ®-Scharz, 100 g Corial ®-Grund IF, 108 g Corial-Grund OK und 100 g Astacin ®-Finish PUM grundiert (Auftragsmenge: 20 g Trockenmasse/m<sup>2</sup>) und getrocknet. Anschließend wurde ein Gemisch aus 300 g Wasser und 150 g Z1 aufgespritzt und getrocknet (Auftragsmenge: 10 g Trockenmasse/m<sup>2</sup>).

60

Man erhielt eine matte Beschichtung mit folgenden Eigenschaften:

Knickelastizität gemäß IUP20 (= Internationale Union der Lederchemiker Verbände)

trockenes Leder: keine Beschädigung nach 50 000 Vorgängen

nasses Leder: kaum Beschädigung nach 20000 Vorgängen

Reibechtheit nach IUF450 (Internationale Echtheitskommission für Lederfarbstoffe und gefärbte Leder)  
 nasses Leder: keine Beschädigung nach 300 Vorgängen  
 c) Wie b), jedoch wurde Z1 durch Z2 ersetzt. Man erhielt eine matte Beschichtung mit folgenden Eigenschaften:

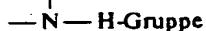
5 Knickelastizität (IUP20)  
 trockenes Leder: keine Beschädigung nach 50000 Vorgängen  
 nasses Leder: kaum Beschädigung nach 20000 Vorgängen

10 Reibechtheit (IUF 450)  
 nasses Leder: geringe Beschädigung nach 300 Vorgängen.

#### Patentansprüche

15 1. Wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aus

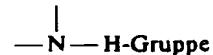
- a) wenigstens einem keinem lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Diisocyanat oder einem eine arithmetisch mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus keinem lateralen Alkylgruppen enthaltenden organischen Isocyanaten [Monomere I],
- b) wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Diisocyanat oder einem eine arithmetisch mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus wenigstens einer laterale Alkylgruppe enthaltenden organischen Isocyanaten [Monomere II],
- c) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus Alkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Monomere III],
- d) wenigstens einem zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,5 bis 2,5 aufweisenden Gemisch aus Alkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 62 bis 399 [Monomere IV],
- e) wenigstens einer wenigstens eine ionogene Gruppe aufweisenden Verbindung, die darüberhinaus wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe oder wenigstens eine



oder ein Gemisch dieser Gruppen aufweist [Monomere V],  
 f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei



45 aufweisenden Polyaminen [Monomere VI],  
 g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe und wenigstens eine



55 aufweisenden Verbindung [Monomere VII] und  
 h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkoholen [Monomere VIII]  
 mit der Maßgabe aufgebaut ist, daß die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VIII so bemessen sind,  
 daß die



für die eingebauten

Monomere III/Monomere I + II 0,1 bis 0,4,  
 Monomere IV/Monomere I + II 0,5 bis 0,8,  
 Monomere V/Monomere I + II 0,05 bis 0,5,  
 Monomere VI/Monomere I + II 0 bis 0,4,  
 Monomere VII/Monomere I + II 0 bis 0,4,  
 Monomere VIII/Monomere I + II 0 bis 0,2 und

für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomere I + II 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 90 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Gramm Polyurethan A in der wäßrigen Zubereitung 0,05 bis 2 mMol der ionogenen Gruppen der eingebauten Monomeren V ionisiert vorliegen.

2. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach Anspruch 1, enthaltend Polyurethane A, an deren Aufbau als Monomere I Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan beteiligt sind. 5

3. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend Polyurethane A, an deren Aufbau als Monomere IV Butandiol-(1,4) oder Hexandiol-(1,6) beteiligt sind.

4. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Polyurethane A, die die Monomeren III und IV in solchen Mengen eingebaut enthalten, daß das molare Verhältnis deren alkoholischer OH-Gruppen (IV:III) 3 bis 6 beträgt. 10

5. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend Polyurethane A, die, bezogen auf die insgesamt eingebaut enthaltene Menge aus Monomeren I und II, 70 bis 90 Mol-% Monomere I eingebaut enthalten.

6. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend Polyurethane A, in denen in der wäßrigen Zubereitung pro Gramm Polyurethan A 0,1 bis 0,7 mMol der ionogenen Gruppen der eingebauten Monomeren V ionisiert vorliegen. 15

7. Wäßrige Polyurethanzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend Polyurethane A, an deren Aufbau nur solche Monomere I bis VIII beteiligt sind, die zwei Isocyanatgruppen oder zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen. 20

8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man für den Fall, daß die Monomeren V keine



25

aufweisen, die Monomeren I bis V sowie gegebenenfalls die Monomeren VII und VIII in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels bei Temperaturen von 20 bis 160°C umsetzt, anschließend gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt sowie gegebenenfalls ionogene Gruppen der Monomeren V durch Neutralisation oder Quaternisierung ionisiert, Wasser zugibt, danach gegebenenfalls bei Temperaturen von 20 bis 50°C die Monomeren VI einarbeitet, und sodann die gegebenenfalls mitverwendeten organischen Lösungsmittel abdestilliert, und für den Fall, daß die Monomeren V

30

35



aufweisen, die Monomeren V erst im Anschluß an die Umsetzung der Monomeren I bis IV sowie gegebenenfalls VII und VIII bei 20 bis 50°C einarbeitet und die übrigen Maßnahmen beibehält. 40

9. Verwendung von wäßrigen Polyurethanzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Bindemittel für Massen zum Beschichten von Substraten.

10. Verwendung von wäßrigen Polyurethanzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Bindemittel für Massen zum Beschichten von Leder. 45

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**